



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09227169 A**(43) Date of publication of application: **02.09.97**

(51) Int. Cl.

**C03C 17/42**  
**G02B 1/10**  
**// C08J 7/04**

(21) Application number: **08297248**(22) Date of filing: **18.10.96**(30) Priority: **22.12.95 JP 07354649**(71) Applicant: **TOTO LTD**

(72) Inventor: **KONO AKIRA**  
**HAYAKAWA MAKOTO**  
**SUGANO MITSUMASA**

(54) **TRANSFER SHEET, AND TRANSFERRING OF  
 PHOTOCATALYTIC AND HYDROPHILIC THIN  
 FILM**

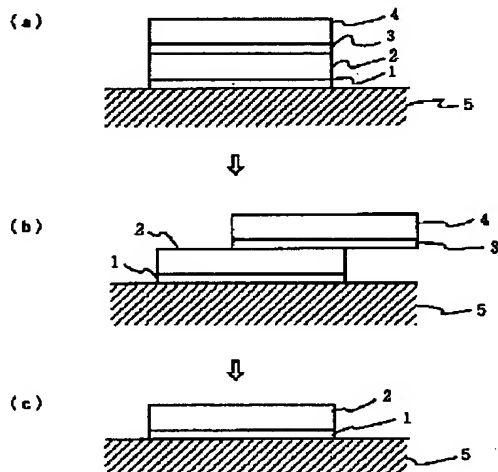
2 is fixed on the surface of the transferring object 5.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To make the surface of a transferring object hydrophilic, inhibit fouling of the surface and increase its self-purifying property by forming a pressure-sensitive adhesive layer, a photocatalytic layer and a releasing agent layer on a sheetlike base material.

**SOLUTION:** A releasing agent layer 3 is formed on a sheetlike base material 4. A coating solution containing a photocatalyst and silica or silicone is coated on the releasing agent layer 3 and dried to form a photocatalyst-containing layer 2, then an adhesive agent layer 1 comprising a pressure-sensitive adhesive agent or a heat-sensitive adhesive agent is formed to obtain a transfer sheet. The adhesive agent layer 1 of the transfer sheet is fixed on the surface of a transferring object 5 and the sheetlike base material 4 and the releasing agent layer 3 are removed by applying shearing stress or tensile stress on the surface of the sheetlike base material 4, then the photocatalyst-containing layer



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227169

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/42			C 0 3 C 17/42	
G 0 2 B 1/10			C 0 8 J 7/04	T
// C 0 8 J 7/04			G 0 2 B 1/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 10 頁)

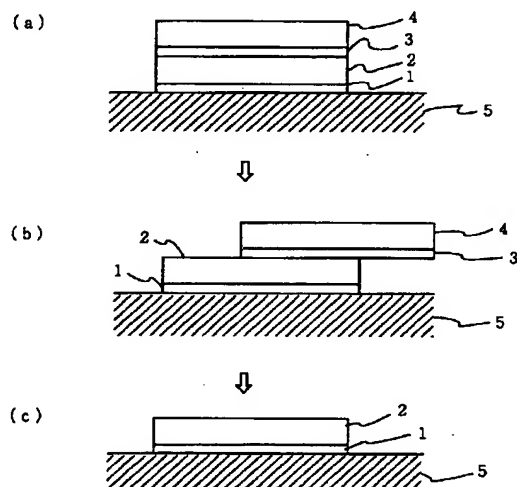
(21)出願番号	特願平8-297248	(71)出願人	000010087 東陶機器株式会社 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22)出願日	平成8年(1996)10月18日	(72)発明者	香野 昭 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平7-354649	(72)発明者	早川 信 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(32)優先日	平7(1995)12月22日	(72)発明者	菅野 充誠 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 転写シート、及び光触媒性親水性薄膜の転写方法

## (57)【要約】

【課題】 転写対象物表面に貼着し、軽くこする程度で転写対象物表面に光触媒含有層を転写でき、それにより転写対象物表面を、光触媒の光励起に応じて、恒久的に親水性を呈するようにさせることの可能な転写シートを提供すること。

【解決手段】 転写シートにおいて、感圧接着剤又は感熱接着剤からなる第一層と、光触媒を含有する第二層と、剥離剤からなる第三層と、シート状基材を含有するようにする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 感圧接着剤からなり、転写対象物の表面に押付けたときに、前記転写対象物の表面との間に接着性を呈するようにさせるための第一層と、(b) 光触媒含有層からなり、転写対象物表面に貼着させたときに、その表面が前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈するようにさせるための第二層と、(c) 剥離剤からなり、応力を加えたときに前記第二層をシート状基材から剥離させるための第三層と、(d) 転写対象物表面に貼着させる前に、光触媒含有層を固定しておくためのシート状基材と、を含有することを特徴とする転写対象物表面に親水性を与えるための転写シート。

【請求項2】 (a) 感圧接着剤からなり、転写対象物の表面に押付けたときに、前記転写対象物の表面との間に接着性を呈するようにさせるための第一層と、(b) 光触媒含有層からなり、転写対象物表面に貼着させたときに、その表面が前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈し、以て付着した湿分の凝縮水及び／又は水滴が前記層の表面に一樣に広がり、湿分凝縮水及び／又は水滴によって曇り若しくは翳るのが防止されるようにするための第二層と、(c) 剥離剤からなり、応力を加えたときに前記第二層をシート状基材から剥離させるための第三層と、(d) 転写対象物表面に貼着させる前に、光触媒含有層を固定しておくためのシート状基材と、を含有することを特徴とする転写対象物表面に防曇性を与えるための転写シート。

【請求項3】 (a) 感圧接着剤からなり、転写対象物の表面に押付けたときに、前記転写対象物の表面との間に接着性を呈するようにさせるための第一層と、(b) 光触媒含有層からなり、転写対象物表面に貼着させたときに、その表面が前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈し、以て表面が降雨にさらされた時に、付着堆積物及び／又は汚染物が雨滴により洗い流させるのを可能にするための第二層と、(c) 剥離剤からなり、応力を加えたときに前記第二層をシート状基材から剥離させるための第三層と、(d) 転写対象物表面に貼着させる前に、光触媒含有層を固定しておくためのシート状基材と、を含有することを特徴とする転写対象物表面に降雨セルフクリーニング性を与えるための転写シート。

【請求項4】 (a) 感圧接着剤からなり、転写対象物の表面に押付けたときに、前記転写対象物の表面との間に接着性を呈するようにさせるための第一層と、(b) 光触媒含有層からなり、転写対象物表面に貼着させたときに、その表面が前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈し、以て表面が水で洗浄するのを容易にするための第二層と、(c) 剥離剤からなり、応力を加えたときに前記第二層をシート状基材から剥離させるための第三層と、(d) 転写対象物表面に貼着させる前に、光触媒含有層を固定しておくためのシート状基材と、を含有することを特徴とする転写対象物表面に水清浄性を与えるための

転写シート。

【請求項5】 (a) 感熱接着剤からなり、転写対象物の表面に押付けながら熱を加えたときに前記転写対象物の表面との間に接着性を呈するようにさせるための第一層と、(b) 光触媒含有層からなり、転写対象物表面に貼着させたときに、その表面が前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈するようにさせるための第二層と、(c) 剥離剤からなり、応力を加えたときに前記第二層をシート状基材から剥離させるための第三層と、(d) 転写対象物表面に貼着させる前に、光触媒含有層を固定しておくためのシート状基材と、を含有することを特徴とする転写対象物表面に親水性を与えるための転写シート。

【請求項6】 (a) 感熱接着剤からなり、転写対象物の表面に押付けながら熱を加えたときに前記転写対象物の表面との間に接着性を呈するようにさせるための第一層と、(b) 光触媒含有層からなり、転写対象物表面に貼着させたときに、その表面が前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈し、以て付着した湿分の凝縮水及び／又は水滴が前記層の表面に一樣に広がり、湿分凝縮水及び／又は水滴によって曇り若しくは翳るのが防止されるようにするための第二層と、(c) 剥離剤からなり、応力を加えたときに前記第二層をシート状基材から剥離させるための第三層と、(d) 転写対象物表面に貼着させる前に、光触媒含有層を固定しておくためのシート状基材と、を含有することを特徴とする転写対象物表面に防曇性を与えるための転写シート。

【請求項7】 (a) 感熱接着剤からなり、転写対象物の表面に押付けながら熱を加えたときに前記転写対象物の表面との間に接着性を呈するようにさせるための第一層と、(b) 光触媒含有層からなり、転写対象物表面に貼着させたときに、その表面が前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈し、以て表面が降雨にさらされた時に、付着堆積物及び／又は汚染物が雨滴により洗い流させるのを可能にするための第二層と、(c) 剥離剤からなり、応力を加えたときに前記第二層をシート状基材から剥離させるための第三層と、(d) 転写対象物表面に貼着させる前に、光触媒含有層を固定しておくためのシート状基材と、を含有することを特徴とする転写対象物表面に降雨セルフクリーニング性を与えるための転写シート。

【請求項8】 (a) 感熱接着剤からなり、転写対象物の表面に押付けながら熱を加えたときに前記転写対象物の表面との間に接着性を呈するようにさせるための第一層と、(b) 光触媒含有層からなり、転写対象物表面に貼着させたときに、その表面が前記光触媒の光励起に応じて親水性を呈し、以て表面が水で洗浄するのを容易にするための第二層と、(c) 剥離剤からなり、応力を加えたときに前記第二層をシート状基材から剥離させるための第三層と、(d) 転写対象物表面に貼着させる前に、光触媒含有層を固定しておくためのシート状基材と、を含有することを特徴とする転写対象物表面に水清浄性を

与えるための転写シート。

【請求項9】 前記シート状基材は、前記光触媒を励起する光を実質的に透過しない材料からなることを特徴とする請求項1～8に記載の転写シート。

【請求項10】 第一層と第二層との間には、光触媒と第一層との接触を防止するための耐蝕性の中間層が形成されていることを特徴とする請求項1～9に記載の転写シート。

【請求項11】 前記第一層と中間層の間には、意匠性フィルム層が形成されていることを特徴とする請求項10に記載の転写シート。

【請求項12】 前記第二層には、さらに無定型シリカが含有されていることを特徴とする請求項1～11に記載の転写シート。

【請求項13】 前記第二層には、さらにシリコンが含有されていることを特徴とする請求項1～11に記載の転写シート。

【請求項14】 前記第二層の膜厚は0.4  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～13に記載の転写シート。

【請求項15】 前記第二層の膜厚は0.2  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～13に記載の転写シート。

【請求項16】 前記第二層の屈折率は2以下であることを特徴とする請求項1～15に記載の転写シート。

【請求項17】 前記光触媒の光励起に応じて呈する親水性は、水との接触角に換算して10°以下であることを特徴とする請求項1～16に記載の転写シート。

【請求項18】 前記光触媒の光励起に応じて呈する親水性は、水との接触角に換算して5°以下であることを特徴とする請求項1～16に記載の転写シート。

【請求項19】 請求項1～4又は9～18に記載の転写シートを準備する工程、前記転写シートの転写したい部分の第一層を転写対象物表面に押付ける工程、前記転写したい部分のシート状基材表面をこすり以て前記シート状基材下部に位置する剥離剤を第二層から剥離させる工程、を含むことを特徴とする転写対象物表面への光触媒性親水性薄膜の転写方法。

【請求項20】 請求項5～18に記載の転写シートを準備する工程、前記転写シートの転写したい部分の第一層を転写対象物表面に熱を加えながら押付ける工程、前記転写したい部分のシート状基材表面をこすり以て前記シート状基材下部に位置する剥離剤を第二層から剥離させる工程、を含むことを特徴とする転写対象物表面への光触媒性親水性薄膜の転写方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、転写対象物表面の必要部分に転写させることにより、その部分の表面を高度の親水性にし、かつ維持することの可能な転写シ

ト、及び前記転写シートから転写対象物表面へ光触媒性親水性薄膜を転写させる方法に関する。より詳しくは、本発明は、鏡、レンズ、ガラス、プリズムその他の透明な転写対象物の表面を高度に親水化することにより、転写対象物の曇りや水滴形成を防止することの可能な防曇性転写シート、及び前記防曇性転写シートから転写対象物表面へ光触媒性親水性薄膜を転写させて転写対象物の表面に防曇性を与える方法に関する。本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃することの可能な清浄性転写シート、及び前記清浄性転写シートから転写対象物表面へ光触媒性親水性薄膜を転写させて転写対象物の表面に降雨又は水による清浄性を与える方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 寒冷時に自動車その他の乗物の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、眼鏡やゴーグルのレンズ、及び各種計器盤のカバーガラスが凝縮湿分で曇るのはしばしば経験されることである。また、浴室や洗面所の鏡や眼鏡のレンズが湯気で曇ることも良く遭遇される。更に、車両の風防ガラスや窓ガラス、建物の窓ガラス、眼鏡やゴーグルのレンズ、マスクやヘルメットのシールドが降雨や水しぶきを受け、離散した多数の水滴が表面に付着すると、それらの表面は曇り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇り、やはり可視性が失われる。ここで用いる“防曇”の用語は、このような曇りや凝縮水滴の成長や水滴の付着による光学的障害を防止する技術を広く意味する。言うまでもなく、上記“曇り”は安全性や種々の作業の能率に深い影響を与える。例えば、車両の風防ガラスや窓ガラス、バックミラーが寒冷時や雨天に曇り、ぼやけ、斑模様になり、或いは曇ると、視界の確保が困難となり、交通の安全性が損なわれる。内視鏡レンズやデンタルミラーが曇ると、的確な診断、手術、処置の障害となる。計器盤のカバーガラスが曇ると、データの読みが困難となる。

【0003】 周知のように、従来用いられている防曇方法は、ポリエチレングリコールのような親水性化合物或いはシリコンのような撥水性化合物を含んだ防曇性組成物を表面に塗布することである。しかし、この種の防曇性被膜はあくまで一時的なもので、水洗や接触によって容易に取除かれ、早期に効果を失うという難点がある。

【0004】 他方、建築及び塗料の分野においては、環境汚染に伴い、建築外装材料や屋外建造物やその塗膜の汚れが問題となっている。大気中に浮遊する煤塵や粒子は晴天には建物の屋根や外壁に堆積する。堆積物は降雨に伴い雨水により流され、建物の外壁を流下する。更に、雨天には浮遊煤塵は雨によって持ち運ばれ、建物の外壁や屋外建造物の表面を流下する。その結果、表面に

は、雨水の道筋に沿って汚染物質が付着する。表面が乾燥すると、表面には縞状の汚れが現れる。建築外装材料や塗膜の汚れは、カーボンブラックのような燃焼生成物や、都市煤塵や、粘土粒子のような無機質物質の汚染物質からなる。このような汚染物質の多様性が防汚対策を複雑にしているものと考えられている（橋高義典著、「外壁仕上材料の汚染の促進試験方法」、日本建築学会構造系論文報告集、第404号、1989年10月、p. 15-24）。

【0005】従来の通念では、上記建築外装などの汚れを防止するためにはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のような撥水性の塗料が好ましいと考えられていたが、最近では、疎水性成分を多く含む都市煤塵に対しては、塗膜の表面をできるだけ親水性にするのが望ましいと考えられている（高分子、44巻、1995年5月号、p. 307）。そこで、親水性のグラフトポリマーで建物を塗装することが提案されている（新聞「化学工業日報」1995年1月30日）。報告によれば、この塗膜は水との接触角に換算して30〜40°の親水性を呈する。しかしながら、粘土鉱物で代表される無機質塵埃の水との接触角は20°から50°であり、水との接触角が30〜40°のグラフトポリマーに対して親和性を有しその表面に付着しやすいので、このグラフトポリマーの塗膜は無機質塵埃による汚れを防止することができないと考えられる。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の如く、物品表面を親水性にすることにより、物品の曇りや水滴形成を防止したり、また、物品の表面が汚れるのを防止し、又は表面を自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃することができる提案は存在するものの、表面を高度の親水性に長期にわたり維持できないため、その効果は充分でなかった。そこで、本発明では、上記事情に鑑み、転写対象物表面に転写させるだけで、転写対象物表面を長期にわたり高度の親水性に維持できる転写シート、及びその使用方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、光触媒を含有する表面層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や水酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分との協調的な作用により、表面と前記表面に化学的に吸着した汚染物質との化学結合を切断すると共に、表面に化学吸着水

が吸着し、さらに、物理吸着水層がその上に形成されるのである。また、一旦部材表面が高度に親水化されたならば、部材を暗所に保持しても、表面の親水性はある程度の期間持続する。

【0008】本発明では、感圧接着剤又は感熱接着剤からなる第一層と、光触媒含有層からなる第二層と、剥離剤からなる第三層と、シート状基材を含有することを特徴とする転写シートを提供する。感圧接着剤からなる第一層の存在により、転写シートは転写対象物表面に押付けだけの簡単な操作で、転写対象物表面に固着されるようになる。感熱接着剤からなる第一層の存在により、転写シートは転写対象物表面に熱を加えながら押付けだけの簡単な操作で、転写対象物表面に固着されるようになる。剥離剤からなる第三層の存在により、転写対象物表面に押付けた転写シートに剪断応力を加えるだけの簡単な操作で、光触媒含有層からなる第二層をシート状基材から剥がすことができる。上記操作により光触媒含有層からなる第二層が転写対象物表面に転写される。ここで第二層には光触媒が含有されるので、光触媒の光励起に応じて、恒久的に転写対象物の表面は高度の親水性を呈するようになる。透明な転写対象物の表面が高度の親水性を呈するようになると、付着した湿分の凝縮水及び／又は水滴が前記層の表面に一樣に広がり、湿分凝縮水及び／又は水滴によって曇り若しくは翳るのが防止されるようになり、可視性が失われるのが防止される。また、転写対象物の表面が高度の親水性を呈するようになると、表面が降雨にさらされた時に、付着堆積物及び／又は汚染物が雨滴により洗い流せるようになり、降雨によるセルフクリーニングが可能となる。さらに、転写対象物の表面が高度の親水性を呈するようになると、表面が水濯ぎや簡単な水拭き程度で洗浄できるようになり、水洗浄が容易になる。

【0009】本発明の好ましい態様においては、シート状基材は、光触媒を励起する光を実質的に透過しない材料からなるようにする。それにより転写シートの保管時には光触媒に励起光が照射されなくなるので、保管時に剥離剤が光触媒の光酸化作用によって劣化するのを防止することができる。

【0010】本発明の好ましい態様においては、第一層と第二層との間には、耐蝕性の中間層が形成されているようにする。それにより光触媒と第一層との接触が防止され、転写後における接着剤の光触媒の光酸化作用による劣化を有効に防止することができる。

【0011】本発明の好ましい態様においては、第一層と中間層の間には、意匠性フィルム層が形成されているようにする。それにより、転写後に転写対象物に親水性を付与すると同時に、意匠性を与えることができる。

【0012】本発明の好ましい態様においては、第二層には、さらにシリカが含有されているようにする。シリカが含有されることにより、表面が水濡れ角0°に近い

高度の親水性を呈しやすくなると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由はシリカは構造中に水を蓄えることができることと関係していると思われる。さらに、シリカの場合、前駆体にテトラアルキルシラン、アルキルシリケート等を用いることにより、シリカの硬化反応により比較的低温で耐摩耗性の第二層を生成できるので好ましい。

【0013】本発明の好ましい態様においては、第二層には、さらにシリコンが含有されているようにする。シリコンが含有されることにより、光触媒の光励起によって、シリコン中のシリコン原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されることにより、表面が水濡れ角 $0^{\circ}$ に近い高度の親水性を呈するようになると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。さらに、シリコンの場合、前駆体に加水分解性シラン、その部分加水分解物、その一部が重合したシリコンの低重合体等を用いることにより、シリコンの硬化反応により比較的低温で耐摩耗性の第二層を生成できるので好ましい。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】次に、本発明の具体的な構成について説明する。本発明における転写シートの一実施態様においては、図1に示すように、シート状基材4上に、剥離剤層3が形成され、さらにその上に、光触媒含有層2が形成され、さらにその上に、感圧接着剤又は感熱接着剤からなる接着剤層1が形成されているようにする。図1の転写シートの使用方法は、図2に示すように、まず、転写シートの接着剤層1を転写対象物5に押付ける（感圧接着剤の場合）か、熱を加えながら押付ける（感熱接着剤の場合）。それにより、転写対象物5表面に転写シートが固着される。次に、シート状基材4表面をこするなどの方法で、転写シートに剪断応力や引張応力を加えて、シート状基材4から光触媒含有層2を剥離させ、転写対象物5表面に光触媒含有層2を固定する。以上の工程により、乾式工法で簡便に転写対象物5表面に光触媒含有層2を固定することができる。

【0015】本発明における転写シートの他の実施態様においては、図3に示すように、シート状基材4上に、剥離剤層3が形成され、さらにその上に、光触媒含有層2が形成され、さらにその上に、耐蝕性中間層6が形成され、さらにその上に、感圧接着剤又は感熱接着剤からなる接着剤層1が形成されているようにする。この実施例では、耐蝕性中間層6が形成されているので、接着剤層1が光触媒含有層2と直接接触しないので、光触媒の光酸化作用による接着剤の劣化を有効に防止できる。

【0016】本発明における転写シートの他の実施態様においては、図4に示すように、シート状基材4上に、剥離剤層3が形成され、さらにその上に、光触媒含有層2が形成され、さらにその上に、耐蝕性中間層6が形成

され、さらにその上に、意匠性フィルム層7が形成され、さらにその上に、感圧接着剤又は感熱接着剤からなる接着剤層1が形成されているようにする。この実施例では、意匠性フィルム層7が形成されているので、転写対象物5に光触媒の光励起に応じた親水性以外に、意匠性を付与できる。また、光触媒含有層2と意匠性フィルム層7の間に耐蝕性中間層6が形成されているので、意匠性フィルム層7が光触媒含有層2と直接接触しないので、光触媒の光酸化作用による意匠性フィルム層の劣化や退色を有効に防止できる。

【0017】ここで、図1～4において、接着剤層1は感圧接着剤又は感熱接着剤からなる。感圧接着剤を使用する場合は、指や圧着工具等によって押付けることにより、転写対象物5表面に転写シートを固着できる。感熱接着剤を使用する場合は、アイロンやドライヤーなどにより接着剤を加熱しながら圧着工具等によって押付けることにより、転写対象物5表面に転写シートを固着できる。

【0018】ここで感圧接着剤としては、ポリビニルソブチルエーテル、アクリルエステル系樹脂、塩素化オレフィン系樹脂、ゴム系樹脂ポリエチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、エチレンプロピレン共重合体ワックス、酸変性ポリエチレンワックス、エポキシ変性ポリエチレンワックス、酸変性ポリプロピレンワックス、カルナウバロウ、カンデリラロウ、サトウキビロウ、ミツロウ、セラックロウ、羊毛ロウ、モンタンロウ、パラフィンロウ、マイクロクリスタリンワックス、パルミチン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、N-ヒドロキシエチル-ヒドロキシステアロアミド、N, N'-エチレンビス-ステアロアミド、N, N'-エチレンビス-リシノールアミド、N, N'-エチレンビス-ヒドロキシステアロアミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、ミリスチレン酸p-ヒドロキシアニリド、ステアリン酸p-ヒドロキシアニリド、ステアリン酸アミド-ホルムアルデヒド縮合物、パルミチン酸アミド-ホルムアルデヒド縮合物、アスファルト、ギルソナイト、ニトリルゴム、塩化ゴム、フィッシュアトロブシュワックス、ポリエチレングリコール、ステアリン酸ソルビトール、塩素化パラフィン、塩素化プロピレン、硬化キヤスター油、硬化牛脂油等を使用することができる。

【0019】ここで感熱接着剤としては、スチレン樹脂、スチレン-アクリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、マレイン酸樹脂等を使用することができる。



【0020】光触媒含有層2は、基本的には光触媒粒子が含有されていれば良い。光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい、例えば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が好適に利用できる。

【0021】この光触媒含有層2が転写対象物5表面に転写されて、転写対象物5は図5又は図6に示すような表面構造をとるようになり、上記光触媒の光励起に応じて親水性を呈するようになるのである。それにより、雰囲気中の水分が凝縮して付着しても水滴状には成長せず、一様に水膜化するようになり、水分凝縮水及び／又は水滴によって曇り若しくは翳るのが防止される。また、表面が降雨にさらされた時に、付着堆積物及び／又は汚染物が雨滴により洗い流せるようになり、降雨によるセルフクリーニングが可能となる。さらに、表面が高度の親水性を呈するようになると、表面が水濯ぎや簡単な水拭き程度で洗浄できるようになり、水洗浄が容易になる。

【0022】図5においては、表面層が光触媒のみからなる場合には、光触媒は酸化物であることが好ましい。そうすることにより、酸化物は環境中の汚染物質が吸着していない状態では親水性を示すので、光励起作用によりその汚染物質を排斥させ、吸着水層を形成させることで、親水性を呈しやすく、一様な水膜が形成できる。図6において、Mは金属元素を示す。従って、図6の場合、最表面はシリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリア、酸化タングステン、酸化錫等の金属酸化物、または一部シラノール化されたシリコンからなる。この場合も、酸化物や一部シラノール化されたシリコンは環境中の汚染物質が吸着していない状態では親水性を示すので、上記物質以外に表面層に混入する光触媒性酸化チタンの光励起作用によりその汚染物質を排斥させ、吸着水層を形成させることで、一様な水膜が形成できる。

【0023】ここで光触媒の光励起に用いる光源としては、太陽光、一般室内照明、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプ、キセノンランプ、殺菌灯、蛍光灯等の励起光を照射しうる光源が使用できる。光触媒の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 $0.001\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上あればよいが、 $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上だと好ましく、 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上だとより好ましい。

【0024】第二層の膜厚は、 $0.4\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。そうすれば、転写シートの貼着により、転写対象物5表面が、光の乱反射に基づき白濁化することを防止することができる。さらに、第二層の膜厚を $0.2$

$\mu\text{m}$ 以下にすると一層好ましい。そうすれば、転写シートの貼着により、転写対象物5表面が、光の干渉に基づき発色するのを防止することができる。また、第二層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。更に、膜厚を薄くすれば、転写対象物5表面に貼着されたときの第二層の耐摩耗性が向上する。上記第二層と第三層との間に、更に親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保護層や他の機能膜を設けても良い。そうすれば、転写対象物5表面に貼着されたときに上記保護層等が表面に露出形成されて、第二層が保護等されるとともに、光触媒の光励起により上記保護層等は親水性を呈するようになる。

【0025】上記第二層は、転写対象物5と比較して屈折率があまり高くないのが好ましい。好ましくは第二層の屈折率は2以下であるのがよい。そうすれば、転写対象物5と第二層との界面、及び第二層と空気との界面における光の反射を抑制できる。第二層の屈折率を2以下にするには、光触媒に2以下の屈折率を有する物質を用いるか、或いは光触媒が屈折率2以上の場合には、屈折率2以下の他の物質を第二層に添加する。2以下の屈折率を有する光触媒としては、酸化錫（屈折率1.9）等が利用できる。2以上の屈折率を有する光触媒には、アナターゼ型酸化チタン（屈折率2.5）やルチル型酸化チタン（屈折率2.7）があるが、この場合には屈折率2以下の他の物質、例えば、炭酸カルシウム（屈折率1.6）、水酸化カルシウム（屈折率1.6）、炭酸マグネシウム（屈折率1.5）、炭酸ストロンチウム（屈折率1.5）、ドロマイト（屈折率1.7）、フッ化カルシウム（屈折率1.4）、フッ化マグネシウム（屈折率1.4）、シリカ（屈折率1.5）、アルミナ（屈折率1.6）、ケイ砂（屈折率1.6）、モンモリロナイト（屈折率1.5）、カオリン（屈折率1.6）、セリサイト（屈折率1.6）、ゼオライト（屈折率1.5）、酸化錫（屈折率1.9）等を第二層に添加すればよい。

【0026】上記第二層には、Ag、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した第二層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができる。

【0027】上記第二層には、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した第二層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、脱臭浄化作用等が向上する。

【0028】剥離剤層3は剥離剤からなり、転写シートに剪断応力や引張応力を加えることにより、シート状基材4から光触媒含有層2を剥離させる。ここで、剥離剤層には、ケイ素樹脂、アクリル系樹脂、フッ素樹脂、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス、植物ワックス等が好適に利用できる。

【0029】シート状基材4には、ポリエチレン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレ

ン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ塩化ビニル、その他のプラスチック、紙等を利用することができる。

【0030】耐蝕性中間層6には、水ガラス、コロイダルシリカ、ポリオルガノシロキサン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化三フッ化エチレン、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、エチレン-四フッ化エチレン共重合体、エチレン-塩化三フッ化エチレン共重合体、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルエーテル共重合体、パーフルオロシクロポリマー、ビニルエーテル-フルオロオレフィン共重合体、ビニルエステル-フルオロオレフィン共重合体、フッ素系ゴム、アクリルシリコン樹脂、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、セメント等が好適に利用できる。

【0031】また、本発明における転写シートは種々の転写対象物5に転写することができる。本発明における転写シートが適用可能な転写対象物としては、1つには上記防曇効果を期待する場合には透明な転写対象物であり、その材質はガラス、透明プラスチック等の転写対象物に好適に利用できる。適用可能な転写対象物を用途でいえば、車両用バックミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡のような鏡；眼鏡レンズ、光学レンズ、写真機レンズ、照明用レンズ、レーザー光集束レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズのようなレンズ；プリズム；建物や監視塔の窓ガラス；自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の窓ガラス；自動車、鉄道車両、オートバイ、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船のような乗物の風防ガラス；防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス；計測機器のカバーガラスなどに好適に利用できる。本発明における転写シートが適用可能な転写対象物としては、他には上記表面清浄化効果を期待する場合であり、その材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な転写対象物を用途でいえば、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、鉄道用防音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碇子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇などに好適に利用できる。本発明における転写シートが適用可能な転写対象物としては、

他には長期にわたり高度の親水性を維持することができることから、帯電防止機能用途材も期待できる。帯電防止効果を期待する場合には、その材質は、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合せ、それらの積層体が好適に利用できる。適用可能な転写対象物を用途でいえば、ブラウン管、磁気記録メディア、光記録メディア、光磁気記録メディア、オーディオテープ、ビデオテープ、アナログレコード、家庭用電気製品のハウジングや部品や外装及び塗装、OA機器製品のハウジングや部品や外装及び塗装、建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装などに好適に利用できる。

【0032】親水性とは、表面に水を滴下したときになじみやすい性質をいい、一般に水濡れ角が90°未満の状態をいう。本発明における高度の親水性とは、表面に水を滴下したときに非常になじみやすい性質をいい、より具体的には平滑表面における水濡れ角が10°以下程度になる状態をいう。特に、防曇性にはPCT/JP96/00734に開示したように、水濡れ角が10°以下であると好ましく、5°以下ではより好ましい。

【0033】次に、転写シートの形成方法について説明する。転写シートの形成方法は、基本的には、フィルム状基材4上に剥離剤を塗布乾燥させて剥離層3を形成後、光触媒含有物を塗布乾燥して光触媒含有層2を形成し、その後、接着剤を塗布乾燥して接着剤層1を形成する。フィルム状基材4上に剥離層3を形成する方法は、剥離剤を必要に応じてケトン、エタノール、トルエン、プロパノール等の非水溶媒に分散後、フローコーティング法、ロールコーティング法、グラビア印刷法、スピンコーティング法等の方法で塗布後、室温放置または乾燥機中で乾燥させる。

【0034】その上に光触媒含有層2を形成する方法については、第二層が光触媒とシリカからなる場合と、第二層が光触媒とシリコンからなる場合とを例にとり説明する。まず、第二層が光触媒とシリカからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合は、基本的には、無定型シリカの前駆体を塗膜形成要素とし、塗膜形成要素をアナターゼ型酸化チタン粒子とともにフィルム基材上にフローコーティング法、ロールコーティング法、グラビア印刷法、スピンコーティング法等の方法で塗布後、塗膜形成要素の硬化反応により、無定型シリカを生成するとともに、アナターゼ型酸化チタン粒子を無定型シリカを結着剤として固着させる。ここで、塗膜形成要素をアナターゼ型酸化チタン粒子とともに塗布する前に、ハードコート層等を形成するようにしてもよい。このようにすることで、転写後の光触媒含有層2が保護される。また、ここで無定型シリカの前駆体には、テトラアルコキシシラ



ン(テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等)、その部分加水分解、脱水縮重合物である平均組成式  $(OR)_x SiO_y$  ( $0 < x \leq 4$ ,  $0 \leq y < 2$ ) (Rはアルキル基) からなる4官能性シロキサン樹脂、アルキルシリケート、シラノール、その脱水縮重合物であるシラノール樹脂等の塗膜形成要素が好適に利用できる。このうち、保管安定性が良く、常温で硬化反応を生じさせることが容易であることから、平均組成式  $(OR)_x SiO_y$  ( $0 < x \leq 4$ ,  $0 \leq y < 2$ ) (Rはアルキル基) からなる4官能性シロキサン樹脂を使用するのが最も好ましい。上記と同様の理由で、次いで耐蝕性中間層6を形成する場合にも、中間層の成分に平均組成式  $(OR)_x SiO_y$  ( $0 < x \leq 4$ ,  $0 \leq y < 2$ ) (Rはアルキル基) からなる4官能性シロキサン樹脂を使用すると、保管安定性が良く、常温で硬化反応を生じさせることが容易であることから好ましい。塗膜形成要素の硬化反応は、例えば、無定型シリカの前駆体を水又は空気中の湿分と接触させることにより加水分解反応させた後、加熱、紫外線照射、室温放置等の方法により脱水縮重合反応させることにより行う。

【0035】次に、第二層が光触媒とシリコンからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、未硬化の若しくは部分的に硬化したシリコン又はシリコンの前駆体からなる塗料とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、シリコンの前駆体を必要に応じて加水分解させた後、混合物を基材の表面にフローコーティング法、ロールコーティング法、グラビア印刷法、スピンコーティング法等の方法で塗布し、加熱や室温放置等の方法でシリコンの前駆体の加水分解物を脱水縮重合に付して、アナターゼ型酸化チタン粒子とシリコンからなる第二層を形成する。形成された第二層は、転写シートを転写対象物5に転写後、紫外線を含む光の照射によりアナターゼ型酸化チタンが光励起されることにより、シリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基の少なくとも一部を水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されて、高度の親水性を呈する。ここでシリコンの前駆体には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチル

ジエトキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びそれらの加水分解物、それらの混合物が好適に利用できる。

【0036】接着剤層1を形成する方法は、接着剤を必要に応じてケトン、エタノール、トルエン、プロパノール等の非水溶媒に分散後、フローコーティング法、ロールコーティング法、グラビア印刷法、スピンコーティング法等の方法で塗布後、室温放置または乾燥機中で乾燥させる。

【0037】

【実施例】転写対象物に与えられる効果を確認するために以下の実験を行った。すなわち、10cm角のポリエチレンテレフタレートフィルムをコロナ放電処理した後、エチルシリケート5量体相当品(コルコート、エチルシリケート40)30重量部とメチルアルコール23.5重量部を、30℃の恒温槽に入れたビーカー中で混合した。これにイオン交換水45重量部と60%硝酸1.5重量部の混合液を添加し、30℃に保持したまま5時間加水分解させて、中間コーティング液を調製した。この中間コーティング液をコロナ放電処理したプライマー樹脂上にフローコーティング法にて塗布し、常温で10分乾燥させて、中間層を形成した。次に、中間層をコロナ放電処理した後、光触媒コーティング液(石原産業のST-K01とST-K03を1:1で混合後、アルコールで希釈することにより作製した、アナターゼ型酸化チタン粒子とテトラアルコキシシランの部分加水分解物であるアルキルシリケートを13:7で含むコーティング液)をフローコーティング法にて塗布し、常温で10分乾燥させて、光触媒含有表面層を形成した。形成面の水との接触角は5°であった。ここで水との接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X150)を用い、滴下後30秒後の水との接触角で評価した。また、形成面についてテープ剥離試験(セロファンテープを塗膜表面の片端から他端にわたって貼着した後、素早く剥したときに、塗膜が剥れるか否かを評価する試験)を調べた。その結果、外観に変化はなかった。また試験後の水との接触角も5°であった。この試料を数日間暗所に放置した後、紫外線光源(三共電気、ブラックライトブルー(BLB)蛍光灯)を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で約2日紫外線を照射し、#1試料を得た。比較のため、10cm角のポリエチレンテレフタレートフィルムを数日間暗所に放置した#2試料も準備した。まず、#1試料と#2試料に水滴を滴下し、滴下後の様子の観察及び水との接触角の測定を行った。その結果#1試料はマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴が一様に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また、30秒後の水との接触角は約0°まで高度に親水化された。それに対し、#2試料ではマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴

下されると、水滴は表面にほとんどなじまず、一様に水膜状になるまでには至らなかった。30秒後の水との接触角は約70°であった。

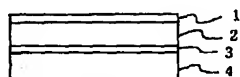
【0038】次に、#1試料の裏側にセッケン水を塗布し、10cm角のガラス基材に貼着した。次いで、BLB蛍光灯を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度で約1時間紫外線を照射し、#3試料を得た。比較のため、#2試料の裏側にセッケン水を塗布し、10cm角のガラス基材に貼着し、次いで、BLB蛍光灯を用いて試料の表面に0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線照度

で約1時間紫外線を照射し、#4試料を得た。#3試料と#4試料に息を吹きかけ曇り発生の有無を調べた。その結果#4試料では曇りが生じたのに対し、#3試料では曇りは生じなかった。

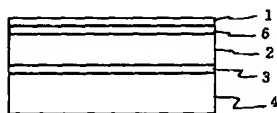
【0039】#3試料、#4試料の夫々の表面にオレイン酸を塗布し、試料表面を水平姿勢に保持しながら夫々の試料を水槽に満たした水の中に浸漬した。その結果、#4試料では、オレイン酸は表面に付着したままであり、軽くこすってもオレイン酸は試料表面を伸びるだけであった。それに対し、#3試料では、オレイン酸は丸くなり、軽くこすると表面から離脱した。従って、#3試料では、#4試料に比較して水洗浄が容易であると考えられる。

【0040】疎水性カーボンブラック1重量部、親水性カーボンブラック1重量部からなる粉体混合物を1.05g/リッターの濃度で水に懸濁させたスラリーを調製した。45度に傾斜させた#3試料、#4試料に上記スラリー150mlを流下させて15分間乾燥させ、次いで蒸留水150mlを流下させて15分間乾燥させ、このサイクルを25回反復した。試験前後の色差変化を、色差計(東京電色)を用いて計測した。色差は日本工業規格(JIS)H0201に従い、ΔE\*表示を用いて評価した。その結果、#4試料では色差変化が2.0と大きかったのに対し、#3試料では色差変化は0.4と非

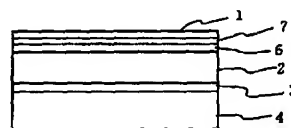
【図1】



【図3】



【図4】



常に小さかった。

【0041】

【発明の効果】本発明では、転写シートにおいて、感圧接着剤又は感熱接着剤からなる第一層と、光触媒を含有する第二層と、剥離剤からなる第三層と、シート状基材を含有するようにすることにより、転写対象物表面に貼着し、軽くこする程度で転写対象物表面に光触媒含有層を転写できるようになる。それにより転写対象物は、光触媒の光励起に応じて、表面が親水性を呈するようになる。それにより、透明な転写対象物の場合は、表面の曇り等が防止されて視界確保性が向上する。また、降雨により転写対象物表面がセルフクリーニングされるようになる。さらに、転写対象物表面が水により容易に洗浄されるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の転写シートの一実施態様を示す図。

【図2】 本発明の転写シートの一使用方法を示す図。

【図3】 本発明の転写シートの他の実施態様を示す図。

【図4】 本発明の転写シートの他の実施態様を示す図。

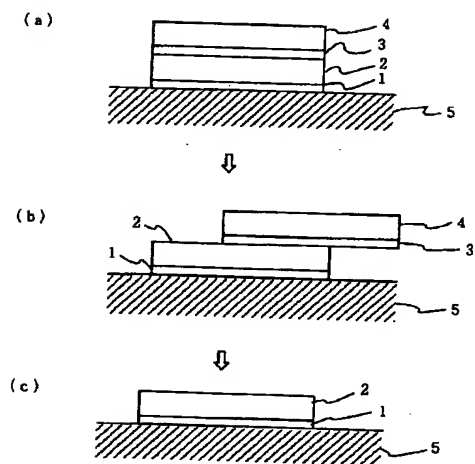
【図5】 本発明に係る転写シートを転写後の転写対象物の表面構造を示す図。

【図6】 本発明に係る転写シートを転写後の転写対象物の他の表面構造を示す図。

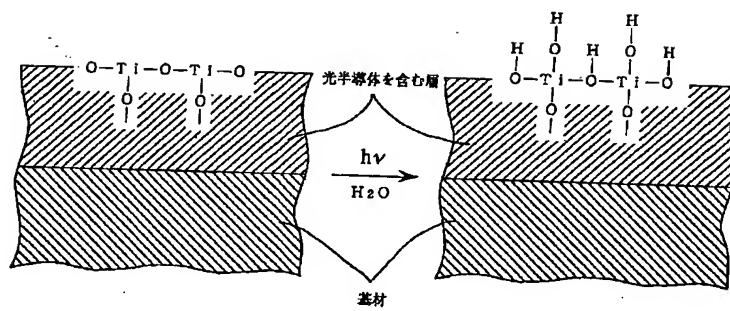
【符号の説明】

- 1：接着剤層
- 2：光触媒含有層
- 3：剥離剤層
- 4：シート状基材
- 5：転写対象物
- 6：耐食性中間層
- 7：意匠フィルム層

【図2】



【図5】



【図6】

